

PCT

世界知的所有権機関
国際事務局

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

| | | |
|---|-----------|--|
| (51) 国際特許分類 ³ B41M 5/18 | A1 | (11) 国際公開番号 WO 84/ 02882 (43) 国際公開日 1984年8月2日 (02. 08. 84) |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>(21) 国際出願番号 PCT/JP83/00015</p> <p>(22) 国際出願日 1983年1月17日 (17. 01. 83)</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 吉富製薬株式会社 (YOSHITOMI PHARMACEUTICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP] 〒541 大阪府大阪市東区平野町3丁目35番地 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および (75) 発明者/ 出願人 (米国についてのみ) 木西良一 (KINISHI, Ryoichi) [JP/JP] 〒871 福岡県森上郡吉富町大字直江345 Fukuoka, (JP) 角 英三郎 (KAKU, Eisaburo) [JP/JP] 〒352 埼玉県新座市石神3丁目12-12 Saitama, (JP) 花山直樹 (HANAYAMA, Naoki) [JP/JP] 〒871 大分県中津市神代町2-3-21 Oita, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 高島 一 (TAKASHIMA, Hajime) 〒541 大阪府大阪市東区平野町4丁目53番地3 ニューライフ平野町内 Osaka, (JP)</p> <p>(81) 指定国 BE (欧州特許), CH (欧州特許), DE (欧州特許), FR (欧州特許), GB (欧州特許), JP, NL (欧州特許), SE (欧州特許), US.</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p> </div> <div style="width: 50%;"></div> </div> | | |
| <p>(54) Title: HEAT-SENSITIVE RECORDING PAPER</p> <p>(54) 発明の名称 感熱記録紙</p> <div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="writing-mode: vertical-rl; text-orientation: upright; margin-right: 10px;"> 光学濃度 (O.D.) </div> </div> <p style="text-align: center;">温度 (°C)</p> <p>(57) Abstract</p> $R^1-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-R^2$ <p>A heat-sensitive recording paper containing a compound represented by the formula (I), wherein R¹ represents hydrogen, C₁₋₅ alkyl, benzyl or phenethyl, and R² represents C₁₋₅ alkyl, benzyl or phenethyl, provided that, where R¹ represents hydrogen, R² does not represent methyl.</p> <p>(57) 要約 一般式</p> $R^1-O-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-O-R^2$ <p>(式中、R¹は水素、炭素数1-5のアルキル、ベンジルまたはフェネチルを、R²は炭素数1-5のアルキル、ベンジルまたはフェネチルを示す。ただし、R¹が水素のとき、R²はメチルではない。)で表わされる化合物を含有する感熱記録紙。</p> | | |

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平3-54655

⑬ Int. Cl.⁵
C 07 C 317/22
// B 41 M 5/30

識別記号 庁内整理番号
8217-4H

⑭ 公告 平成3年(1991)8月20日

6956-2H B 41 M 5/18 1 0 8

発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 新規ジフェニルスルホン化合物

⑯ 特 願 昭58-500353

⑰ 国際出願 PCT/JP83/00015

⑱ 出 願 昭58(1983)1月17日

⑲ 国際公開番号 WO84/02882

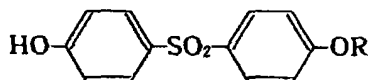
⑳ 国際公開日 昭59(1984)8月2日

㉑ 発 明 者 木 西 良 一 福岡県築上郡吉富町大字直江345
㉒ 発 明 者 角 英 三 郎 埼玉県新座市石神3丁目12-12
㉓ 発 明 者 花 山 直 樹 大分県中津市沖代町2-3-21
㉔ 出 願 人 吉富製薬株式会社 大阪府大阪市中央区平野町2丁目6番9号
㉕ 代 理 人 弁理士 高宮城 勝
審 査 官 佐 藤 修
㉖ 参 考 文 献 特開 昭57-41994 (JP, A)

1

㉗ 請求の範囲

1 一般式



(式中、Rは炭素数3のアルキルを示す。)

で表わされる新規なジフェニルスルホン化合物。

技術分野

本発明は、感熱記録紙用新規ジフェニルスルホン化合物に関する。より詳しくは、感熱記録紙の顔色剤として有用なジフェニルスルホン化合物に関する。

背景技術

従来、クリスタルバイオレットラクトンなどの無色ないし淡色の発色性物質とフェノール化合物が反応して発色することは古くから知られており、この反応の感熱紙への応用は、たとえば米国特許第3539375号において公知である。

しかしながら、最近の記録装置の進歩と用途の多用化、高速反応性、高感度性などに対応すべき多くの難点を有している。たとえば、サーマルプリンター、サーマルファクシミリ等において感熱記録紙の発色感度が不十分な場合には消費電力が大きくなったり、印字スピードが低下するので発

2

色感度を高める必要がある。

このような感熱記録紙の発色感度を向上させる方法として、発色性物質とフェノール化合物の組合せにおいて、たとえば、ワックス類を使用する例が特開昭48-19231号に、また、含窒素化合物などの感度向上剤を使用する例が特開昭49-34842号にそれぞれ記載されている。

感熱記録紙では、感熱塗層中に発色性物質とフェノール化合物がそれぞれ微細粒子状で分散あるいは異なる層中に分離安定に存在しているものが加熱によつて両者の一成分が溶融または昇華し、あるいは両成分が溶融または昇華して互いに密に接触し混合して熱発色すると考えられる。従つて、反応発色剤の各成分は常温で無色ないし淡色の結晶ないし固体であることが必要であつて、融点は70℃以上でかつ150~200℃で完全に液化および/または気化するものが好ましい。

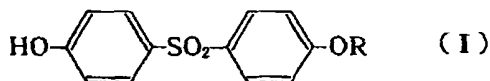
米国特許第3539375号にはこのような目的に使用する適当なフェノール化合物の例として、4,4'-イソプロピリデンジフェノールが記載されており、かつ、今日多く使用されている化合物である。

発明の開示

本発明者らは、発色感度、耐候性、保存性の向

3

上した感熱記録紙について鋭意研究の結果、本発明を完成にしたものである。すなわち、本発明は、一般式



(式中、Rは炭素数3のアルキルを示す。)で表わされる新規ジフェニルスルホン化合物に関する。

発明の詳細な説明

本発明は、一般式(I)で表わされる新規ジフェニルスルホン化合物を提供する。

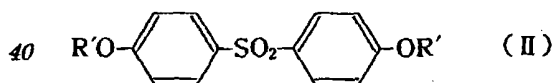
一般式(I)で表わされる新規ジフェニルスルホン化合物とは、4-プロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンおよび4-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンである。

発色性物質とは、フェノール化合物と反応して発色しうるものであればいかなるものでもよく、たとえば、クリスタルバイオレットラクトン、マライトグリーンラクトン、3,3-ビス(パラジメチルアミノフェニル)-4,5,6,7-テトラクロロフタリド、ベンゾ-β-ナフトスピロピラン、3-メチル-ジ-β-ナフトスピロピラン、1,3,3-トリメチル-6'-クロロ-8'-メトキシインドリノベンゾスピロピラン、N-フェニルローダミンラクタム、3-エチルアミノ-6-クロロフルオラン、3-ホルホルノ-5,6-ベンゾフルオラン、3-ジメチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6,7-ジメチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7,8-ベンゾフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-メトキシフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-5,6-ベンゾ-7-ベンジルアミノフルオラン、3-ペビリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-N-エチル・トリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(N-3-トリフルオロメチルフェニル)アミノフルオランがあげられるが、これに限定されるものではない。

4

本発明の新規なジフェニルスルホン化合物は、一般に70℃以上で液化または気化して前記発色性物質と反応して発色させる性質を有する他のフェノール化合物、たとえば、4-フェニルフェノール、4-メチル-2,6-ジ第三ブチルフェノール、4,4'-ジヒドロキシジフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロロフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2-第三ブチルフェノール)、4,4'-イソプロピリデンビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-第二ブチリデンジフェノール、4,4'-ジクロヘキシリデンジフェノール、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-メチルフェノール)、4,4'-シクロヘキシリデンビス(2-イソプロピルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-クロロフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-第三ブチルフェノール)、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、4,4'-チオジフェノール、4,4'-チオビス(3-メチル-6-第三ブチルフェノール)、p-ヒドロキシ安息香酸メチル、p-ヒドロキシ安息香酸エチル、p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、p-ヒドロキシ安息香酸トリルメチル、p-ヒドロキシ安息香酸フェネチル、p-ヒドロキシ安息香酸3-フェニルプロピル、p-ヒドロキシ安息香酸フェニル、4-ヒドロキシアセトフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、サリチル酸アニリド、ノボラック型フェノール樹脂、ハロゲン化ノボラック型フェノール樹脂、α-ナフトール、β-ナフトール、2,2'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-n-ヘプタンと併用して用いることもできる。

また、本発明の感熱記録紙には、さらに発色感度、耐候性、保存性向上剤として一般式



(式中、R'は炭素数1~5のアルキル、ベンジルまたはフェネチルを示す。)で表わされる化合物を含有させることができる。

5

一般式(II)の化合物としては、4, 4'-ジメトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジエトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジプロポキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ第三ブトキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジイソアミルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジ第三アミルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジベンジルオキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジフェネチルオキシジフェニルスルホンなどがあげられる。

本発明の感熱記録紙それ自体は公知の方法で製造される。たとえば、発色物質と新規ジフェニルスルホン化合物(I)をそれぞれ別に、水中または有機溶剤中で、必要ならば界面活性剤、結着剤、分散剤と共に、ボールミル、サンドグラインダーなどの粉碎機で粉碎し、両分散液を支持体に塗布し、乾燥する。

一般式(I)の化合物は、4, 4'-ビスフェノールスルホンをアルキル化することにより製造される。

製造例 1

4, 4'-ビスフェノールスルホン 5 g、ジメチルスルホキシド 40 ml、水酸化ナトリウム 1 g、ブロビルプロマイド 2.7 g を室温で 5 時間攪拌する。ついで反応液を塩酸で酸性とした後、酢酸エチルで抽出する。抽出液を塩酸水で洗った後、水酸化ナトリウム水溶液を加えて水層を pH10 にし、未反応の原料を除去する。有機層を塩酸水で洗い、濃縮する。残渣をトルエンで結晶化させると、融点 138~140.5°C の 4-ブロボキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホンが得られる。さらにトルエンで再結晶化すると、融点 152.5~154.0°C を示す。

図面の簡単な説明

第 1 図は光学濃度計で測定した温度と発色濃度との関係を示すものである。第 1 図において、曲線 1 は比較例 1、曲線 2 は実施例 2 の感熱記録紙である。

以下の実施例により本発明を一層具体的に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。“部”は“重量部”を意味する。

比較例 1

分散液 A:

6

クリスタルバイオレットラクトン 1 部
5%ポリビニルアルコール 5 部
水 40 部

分散液 B:

4, 4'-イソプロピリデンジフェノール 5 部
5%ポリビニルアルコール 25 部
水 20 部

比較例 2

分散液 A:

比較例 1 の分散液 A と同一 46 部

分散液 B:

4, 4'-ブチリデンビス(6-第三ブチル-m-クレゾール) 5 部
5%ポリビニルアルコール 25 部
水 20 部

実施例 1

分散液 A:

比較例 1 の分散液 A と同一 46 部

分散液 B:

4-ブロボキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン 5 部
5%ポリビニルアルコール 25 部
水 20 部

実施例 2

分散液 A:

比較例 1 の分散液 A と同一 46 部

分散液 B:

4-ブロボキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン 4.75 部
4, 4'-ジアミルオキシジフェニルスルホン 0.2 部
5%ポリビニルアルコール 25 部
水 20 部

上記比較例および実施例の各々において、固体成分をボールミルで 2 日間粉碎分散させることにより分散液 A および B を別々に、すなわち、分散液 A および B を混和することなく、調整し、ついで分散液 A および B を混合して、感熱記録紙用塗液とする。該塗液を 50 g/m² の坪量を有する上質紙の表面に乾燥塗布量が 4 g/m² になるように塗布し、乾燥機中 50°C で乾燥する。かくして得られた感熱記録紙を 80~150°C に加熱された熱板に圧力 1.5 kg/cm² (ゲージ) で 5 秒間プレスする。

実施例 1 および比較例 1~2 の感熱記録紙の記

録感度および記録像の保存状態は第1表の通りであり、実施例2および比較例1の感熱記録紙の発色濃度を光電濃度計で測定した結果は第1図の通りである。

第 1 表

| | 記録感度 | 記録像の消色状態* |
|------|------|-----------|
| 実施例1 | ++ | ++ |
| 比較例1 | + | + |
| 比較例2 | + | - |

* 常温、24時間後に判定

記録感度：

++：非常によい

＋：普通

－：悪い

記録像の消色状態：

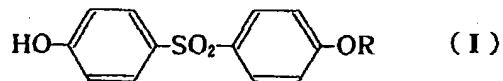
++：消色しない

＋：普通

－：ほとんど消色

要約書

一般式



(式中、Rは炭素数3のアルキルを示す。)

で表わされる新規なジフェニルスルホン化合物。

10

15

第1図

